

纤维素纳米晶体型离子压电水凝胶的 制备及性能

杨明珠^{1,2}, 宗 延^{1,2,3*}, 尚明丽^{1,2}, 徐群娜^{1,2,3}, 闫 凯^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 西安绿色化学与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 为制备工艺简单、力学性能良好且输出稳定的离子压电型自供能柔性应变传感器, 以聚乙烯醇 (PVA)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 和纤维素纳米晶体 (CNC) 为原料, 通过分段聚合、循环冻融、离子浸泡制备了一种 PVA/聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵/CNC (PVA/PDMC/CNC) 离子水凝胶。采用 FTIR、SEM、XRD 对水凝胶进行了表征, 考察了 CNC 含量 (以 PVA 质量为基准, 下同) 对水凝胶的力学性能及输出电压的影响, 并对制备的离子压电型柔性传感器进行了系列输出测试, 探讨了其离子压电机理。结果表明, 当 CNC 含量为 2%、 $m(\text{PVA}) : m(\text{DMC}) = 1 : 2$ 时, 制备的 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶 (2%-PVA/PDMC/CNC) 抗张强度达到最大 (1.46 MPa), 断裂伸长率为 475%。由 2%-PVA/PDMC/CNC 制备的离子压电型柔性传感器可以在 0.5 Hz、20 N 的压力刺激下达到 40 mV 的输出电压, 并在 800 次循环测试中保持稳定的输出性能, 能够准确地检测识别出人体手势、关节的运动变化, 以输出电压的波动和高低, 准确检测其运动频次和强度。

关键词: 离子压电效应; 复合水凝胶; 纤维素纳米晶体; 自供能传感; 功能材料

中图分类号: TQ427.26; TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1047-10

Preparation and properties of cellulose nanocrystals-based piezoelectric hydrogel

YANG Mingzhu^{1,2}, ZONG Yan^{1,2,3*}, SHANG Mingli^{1,2}, XU Qunna^{1,2,3}, YAN Kai^{1,2,3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: To fabricate an ion piezoelectric self-powered flexible strain sensor with good mechanical properties, and stable output through a simple preparation process, a polyvinyl alcohol (PVA)/p(acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) (PDMC)/cellulose nanocrystals (CNC) (PVA/PDMC/CNC) ionic hydrogel was synthesized from PVA, acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) and CNC via segmented polymerization, cyclic freeze-thawing, as well as ion soaking, and characterized by FTIR, SEM, and XRD. The influence of CNC content (based on PVA mass, the same below) on the mechanical properties and output voltage of the hydrogels was evaluated, while series of output tests were conducted on the fabricated ion-piezoelectric flexible sensor to explore its ion-piezoelectric mechanism. The results showed that when the content of CNC being 2% and $m(\text{PVA}) : m(\text{DMC}) = 1 : 2$, the prepared PVA/PDMC/CNC ionic hydrogel (2%-PVA/PDMC/CNC) exhibited a maximum tensile strength of 1.46 MPa, and an elongation at break of 475%. The piezoionic flexible sensor fabricated from 2%-PVA/PDMC/CNC could achieve an output voltage of 40 mV under pressure of 20 N and frequency of 0.5 Hz, and maintained stable output performance during 800 times of cyclic tests. Meanwhile, it could accurately

收稿日期: 2025-03-28; 定用日期: 2025-04-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250213

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51903143)

作者简介: 杨明珠 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 17344056263@163.com。联系人: 宗 延 (1987—), 男, 副教授, E-mail: yzong@sust.edu.cn。

detect and identify human motions such as gestures and joint bending, and precisely detect the motion frequency and intensity through analysis on the waveforms and peak height of the output voltage.

Key words: piezoionic effect; composite hydrogels; cellulose nanocrystals; self-powered sensing; functional materials

柔性应变传感器是为了克服传统刚性应变传感器的局限性而出现的新型电子设备,其具有良好的柔韧性、可拉伸性和耐弯折性,已广泛应用于软体机器人、电子皮肤及可穿戴健康监测设备^[1-3]。目前,柔性应变传感器的工作原理主要基于压阻^[4-5]、电容^[6]、压电^[7]和摩擦电^[8]等机制,其中,压阻式和电容式柔性应变传感器需要依赖外接电源来达到传感检测的目的,因此,在很大程度上限制了自身向便携式、轻量化方向的发展。自供能传感技术是解决供电受限问题的理想方法。基于对人体皮肤的机械传导机制进行仿真,自供能传感技术利用压电、摩擦电纳米发电机实现机械能到电能的转换^[9-10]。

近年来,基于离子压电水凝胶的自供能型柔性应变传感器受到了极大关注,其不仅解决了传统压电、摩擦电式传感器仅能监测瞬时应变的不足,还因其稳定的输出和较高的灵敏度获得了更为广泛的应用^[11-12]。离子压电材料通常以柔软、可拉伸的聚合物网络为基质,当材料在外力作用下发生形变时,内部的离子发生定向移动,进而在材料内部形成正负电荷的不均匀分布,由此形成电势差^[13]。与传统压电效应(基于晶体结构非对称性导致的偶极矩变化)和摩擦电效应(基于接触起电与静电感应)不同,离子压电效应的核心驱动力为离子迁移,而非电子转移或晶格畸变。其输出性能与材料内部的离子浓度、迁移路径及聚合物网络结构密切相关。基于上述机制,一般可通过优化聚合物网络提升离子迁移速率或增加载流子(可移动离子)浓度的方法来提升离子压电材料的有效输出^[14]。PAN 等^[15]构建了基于聚丙烯酸(PAA)的聚电解质网络,其中,—COOH 可在水中离子化释放出 H^+ ,然后,在外力作用下, H^+ 在水凝胶内部迁移并在上下表面间形成离子浓度梯度差。该水凝胶可在 5 N 外力的作用下实现 6 mV 的离子压电输出。AN 等^[16]通过向聚合物网络中添加离子液体增加可移动离子的浓度,制备的离子压电水凝胶可获得 3.3 mV 的有效压电输出。LI 等^[17]研究表明,向离子压电水凝胶中选择性地添加纳米填料也可实现离子迁移效率的提升,如加入二维纳米 SnSe 后,在 3.7 N 外力作用下,基于聚丙烯酰胺(PAM)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)的双网络离子压电水凝胶的输出电压由不足 15 mV 提升至 60 mV 以上。

纤维素是自然界中含量最丰富、分布最广泛的天然高分子材料,具有绿色环保、成本低廉的

优势,通过简单的制备工艺可以制备高长径比和高结晶度的纤维素纳米晶体(CNC)^[18]。CNC 经化学改性可接枝不同种类的离子型官能团^[19],其能够与水凝胶中分散的自由离子发生作用,达到调控离子传输效率的目的。由于 CNC 良好的生物相容性,掺杂 CNC 的离子压电水凝胶有望在提升性能的前提下,进一步拓展其在生物医药、健康监测等领域的应用^[20-21]。

本文拟以聚乙烯醇(PVA)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、CNC 为原料,采用简单的复合工艺,通过分段聚合、冻融循环的方式制备一种 PVA/PDMC/CNC 双网络结构的离子压电型复合水凝胶。考察 CNC 含量(以 PVA 质量为基准,下同)对复合水凝胶的力学性能及输出电压的影响,基于系列输出测试,探讨其离子压电机理。以期为工艺简单、力学性能良好且输出稳定的离子压电型自供能柔性应变传感器的设计制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA(重均相对分子质量 $8.9 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^4$)、过硫酸铵(APS)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),上海麦克林生化科技股份有限公司;NaCl,AR,天津市天力化学试剂有限公司;DMC 溶液(质量分数 80%),上海阿拉丁生物科技股份有限公司;无水乙醇,AR,天津市衡兴化学试剂制造有限公司;浓硫酸(质量分数 98%),AR,西安三浦精细化工厂;实验用水为去离子水。

VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;SmartLab 9 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;FD-1A-50 型冷冻干燥机,杭州聚同电子有限公司;P01-37X120-C 型线性马达、Keithley-2450 型数字电源表,广州美达克数据科技有限公司;XM-650T 型一体式超声波细胞粉碎机,小美超声仪器(昆山)有限公司;TS 2000 型伺服系统拉力试验机,台湾高铁科技公司;DHR-1 流变仪,美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 CNC 的制备

称取 4 g 滤纸,将其切成 $0.5 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ 的长条

状,并置于三颈烧瓶中,水浴加热至 65 °C;然后,向三颈烧瓶内加入 30 mL 质量分数 65% 的稀硫酸并搅拌,转速调整至 800 r/min 以上,持续搅拌 20 min,待溶液出现淡黄色,加入 250 mL 冰去离子水(3~5 °C)淬灭反应,将得到的溶液倒入烧杯中静置 12 h。使用去离子水在 1×10^4 r/min 的转速下离心洗涤数次,直到上层混浊。此时体系的 pH=2,即得凝胶状的水凝胶分散体,通过溶剂蒸发法计算样品含量;最后,将 CNC 水分散体进行高速均质和细胞破碎处理,得到质量分数 1% (以悬浮液质量为基准) 的水凝胶悬浮液,置于冰箱中 4 °C 保存,无需进一步处理直至使用。

1.2.2 复合水凝胶的制备

将 1.50 g PVA 浸入 10 mL 去离子水中,水浴加热至 95 °C 保持 1 h;然后,加入 3.00 g DMC 和 3.00 g CNC 水悬浮液,混合搅拌;再经超声充分混合后,加入 0.0075 g 交联剂 MBA 和 0.03 g 引发剂 APS,置于 60 °C 烘箱中 40 min 形成预凝胶;随后,将预凝胶在 -20 °C 下冷冻干燥 10 h 后于室温解冻 2 h,经过冻融循环 3 次,得到 PVA/PDMC/CNC 复合水凝胶;最后,将水凝胶浸入浓度 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中,待其充分溶胀后,得到 CNC 含量为 2% 的 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶,记为 2%-PVA/PDMC/CNC。

按照 2%-PVA/PDMC/CNC 的制备方法和步骤,调整 CNC 水悬浮液的加入质量(1.50、4.50、6.00 g),将制备的水凝胶 CNC 含量为 1%、3%、4% 的 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶分别记为 1%-PVA/PDMC/CNC、3%-PVA/PDMC/CNC、4%-PVA/PDMC/CNC。

按照 2%-PVA/PDMC/CNC 的制备方法和步骤,不加入 CNC 水悬浮液,制备得到 $m(\text{PVA}) : m(\text{DMC}) = 1 : 2.0$ 的 PVA/PDMC 离子水凝胶,记为 1/2.0-PVA/PDMC。

按照 1/2-PVA/PDMC 的制备方法和步骤,只需调整 DMC 的加入质量分别为 1.50、2.25、3.75 g,制得了 $m(\text{PVA}) : m(\text{DMC}) = 1 : 1.0$ 、 $1 : 1.5$ 、 $1 : 2.5$ 的 PVA/PDMC 离子水凝胶,分别记为 1/1.0-PVA/PDMC、1/1.5-PVA/PDMC、1/2.5-PVA/PDMC。

1.2.3 PVA、PDMC 单网络水凝胶的制备

将 1.50 g PVA 粉末浸入 10 mL 去离子水中,水浴加热至 95 °C 保持 1 h;然后,置于 -20 °C 下冷冻 10 h 后于室温解冻 2 h,经过冻融循环 3 次得到 PVA 单网络水凝胶。

向 3.00 g DMC 溶液中加入 2 mL 去离子水,经超声充分混合后加入 0.0075 g 交联剂 MBA 和 0.03 g 引发剂 APS,置于 60 °C 烘箱中 1 h 形成 PDMC 单

网络凝胶。

PVA、PDMC 单网络水凝胶分别记为 PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR 测试:将水凝胶放在 60 °C 鼓风干燥箱中 72 h,将烘干后的凝胶剪切成 1 cm×1 cm 大小的样品进行测试,波数范围 4000~500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 64 次。XRD 测试:将烘干后的凝胶剪切成 1 cm×1 cm 大小的样品进行测试,靶材 Cu,管电压 40 kV,管电流 40 mA, K_{α} 射线波长为 0.1541 nm,扫描速率 2 (°)/min,扫描范围 5°~60°。SEM 测试:将水凝胶浸入去离子水中,待样品充分溶胀后置于冰箱冷冻层预冻 2 h,再使用冷冻干燥机进行冷冻干燥,完全去除水凝胶内部的水分。采用液氮对样品进行冷冻脆断,将断面处和表面处的干凝胶用导电胶粘在导电台上,在氩气的保护下对凝胶进行喷金处理,对样品断面层状结构以及表面微观结构进行观察,低位二次电子 (LEI) 模式,工作电流 20 μA ,电子加速电压 5.0 kV。

1.3.2 力学性能测试

拉伸性能测试:将水凝胶样品制成哑铃形状,并测量每个样品的厚度。采用伺服系统拉力试验机对不同组分水凝胶的抗张强度和断裂伸长率进行测试。设置样品规格全长 30 mm,标点距离 20 mm,夹具距离 20 mm,拉伸速率 10 mm/min。

压缩性能测试:将水凝胶制备成底面直径 1 cm,高 1 cm 的圆柱体,将设备设置为压缩模式,压缩速率设为 10 mm/min,压缩程度 50%。

流变测试:采用流变仪,使用平行板夹具(直径 20 mm,间隙 1 mm),应变控制模式,应变幅度为 1%,角频率扫描范围 0.1~100 rad/s,温度恒定 25 °C。

1.3.3 离子压电性能测试

压电输出测试:使用透明导电塑料薄膜 (ITO-PET) 作为电极分别贴合于 2%-PVA/PDMC/CNC 上下表面,并用铜导线引出。将组合好的样品采用聚乙烯 (PE) 胶带进行封装,即得 2%-PVA/PDMC/CNC 离子压电型柔性传感器(简称传感器)。使用线性马达施加一定频率、大小的压力刺激,通过导线将其与数字电源表相连,记录输出电压的变化,将数字电源表设置为无源模式。

电导率测试:采用四探针法测试水凝胶电导率。首先,将水凝胶裁切成直径为 10 mm 的圆薄片,使用去离子水清除表面杂质,并用滤纸吸干表面水分。将探针轻压于水凝胶表面,施加 1 mA 电流,测量

电压降。收集数据并处理得到水凝胶电导率。

1.3.4 传感性能测试

将 1.3.3 节封装好的传感器贴合到人体关节处,然后,用铜导线连接到数字电源表进行传感应用测试。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶制备过程分析

图 1 为 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶的制备流程示意图。

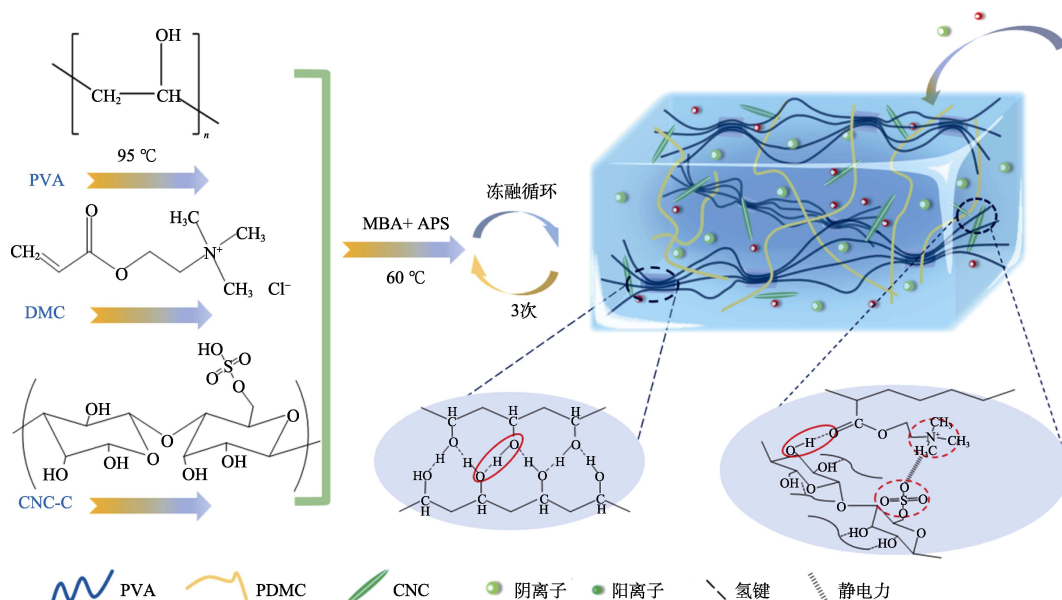


图 1 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process of PVA/PDMC/CNC ionic hydrogel

从图 1 可以看出, DMC 聚合生成的聚合物 PDMC 可与 PVA 形成互穿的双网络结构,之后经历 3 次冻融循环后,部分 PVA 链段重排形成规整排列的结构并在氢键作用下形成了 PVA 微结晶区,该区域作为新的交联点提升了复合水凝胶的力学性能;而未形成结晶的无定形 PVA 则与 PDMC 形成了互穿网络结构 (IPN)。MA 等^[22]研究表明,低重均相对分子质量的 PVA 由于链长较短,仅能构建分子间氢键,从而导致微结晶区较少、形成的水凝胶交联密度较低;与之相反,高重均相对分子质量的 PVA 分子内、分子间存在氢键的共同作用,可通过冻融循环促使微结晶区生成,形成网络致密的水凝胶。以重均相对分子质量 $8.9 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^4$ 的 PVA 为原料,在预实验过程中发现,只有经历 3 次冻融循环才能得到力学性能较好的水凝胶。

水凝胶网络中均匀分布的磺化 CNC (CNC-C) 可通过表面的磺酸基与 PDMC 上的季铵根基团发生静电作用,而 CNC 特有的一维棒状结构又可与聚合物网络发生物理纠缠,进一步提升了水凝胶的力学性能。在上述水凝胶网络中引入 NaCl 后, CNC 表面的磺酸基与 PDMC 上的季铵根基团又可分别与 Na^+ 与 Cl^- 发生相互作用,进而通过控制 CNC 的加入量调节水凝胶中 Na^+ 、 Cl^- 的迁移速率,达到对离子压电效应的优化的目的。

2.2 样品表征

2.2.1 FTIR 和 XRD 分析

图 2 为 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的 FTIR 谱图和 XRD 谱图。

从图 2a 可以看出,所有样品在 $3300 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处均存在吸收峰,归属于羟基的伸缩振动;而 1644 cm^{-1} 处的吸收峰则是由羟基的弯曲振动所产生的。在 PDMC 水凝胶的 FTIR 谱图中, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 在 1480 cm^{-1} 处呈现特征峰; 1720 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动,该吸收峰在 2%-PVA/PDMC/CNC 中明显减弱,表明 PDMC 中的羰基可能与 CNC 间生成了氢键;而 1195 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动;此外, 951 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动^[23-24]。磺化 CNC 中 $\text{S}=\text{O}$ 键的吸收峰可能与 PDMC 中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动出现重叠,由于 CNC 含量 (2%) 较少,导致难以准确判定 $\text{S}=\text{O}$ 键对应的吸收峰位置。

从图 2b 可以看出, PVA 水凝胶的峰形尖锐,说明经冻融循环后形成了较高的结晶度。其中, $2\theta = 19.4^\circ$ 和 20.0° 的衍射峰分别为 PVA 的 (101) 和 (101) 晶面^[25]; PDMC 水凝胶中的高分子链多为无定形态,因此,没有尖锐的衍射峰出现。

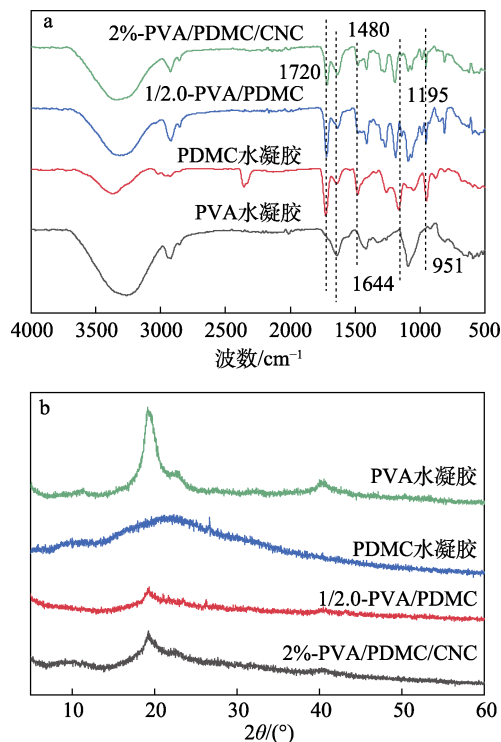


图 2 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的 FTIR 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)

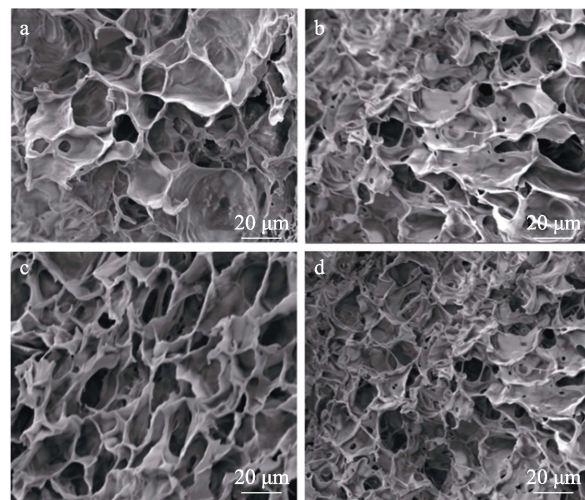
Fig. 2 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of 2%-PVA/PDMC/CNC, 1/2.0-PVA/PDMC, PVA hydrogel and PDMC hydrogel

而在 2%-PVA/PDMC/CNC 中, 在 $2\theta=19.4^\circ$ 有 1 个明显的衍射峰, 说明 PVA 在这种复合凝胶中形成了分布范围较广的结晶区。CNC 由于含量较少, 对应的纤维素 I 型结晶的特征衍射峰强度较弱, 未观测到。

2.2.2 SEM 分析

图 3 为 PVA/PDMC 水凝胶的 SEM 图。

从图 3 可以看出, PVA/PDMC 水凝胶具有明显的孔隙结构。1/1.0-PVA/PDMC 和 1/1.5-PVA/PDMC 的平均孔径分别为 78.9 和 86.1 μm (图 3a、b), 孔隙较大且不均匀。随着 PVA/PDMC 水凝胶中 PDMC 比例的逐渐增大, 形成了 PDMC 构成的二重网络导致水凝胶微观结构的致密度增加, 且由于 PDMC 的链刚性强于 PVA, 制备的双网络水凝胶孔隙结构也较为均匀。1/2.0-PVA/PDMC 水凝胶结构最优, 平均孔径为 58.5 μm (图 3c)。PDMC 组分进一步增加时, 季铵根基团之间的静电斥力会使基于 PDMC 的第二重网络溶胀率急剧升高, 导致双网络相容性变差, 并在局部产生不均匀分布, 呈现在微观结构上的变化是水凝胶的孔径分布不均匀, 制备的 1/2.5-PVA/PDMC 的平均孔径为 70.1 μm (图 3d)。



a—1/1.0-PVA/PDMC; b—1/1.5-PVA/PDMC; c—1/2.0-PVA/PDMC; d—1/2.5-PVA/PDMC

图 3 PVA/PDMC 水凝胶的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PVA/PDMC hydrogels

图 4 为 2%-PVA/PDMC/CNC 的 SEM 图。

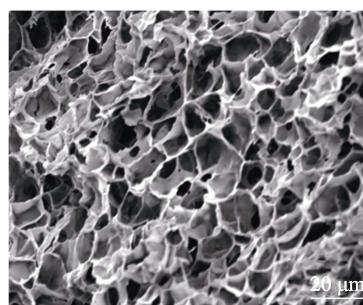


图 4 2%-PVA/PDMC/CNC 的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of 2%-PVA/PDMC/CNC

从图 4 可以看出, 2%-PVA/PDMC/CNC 孔隙结构非常明显, 平均孔径约 23 μm , 比 1/2.0-PVA/PDMC 水凝胶具有更致密的孔隙结构。这主要是由于, CNC 与聚合物网络发生的各种物理、化学作用导致聚合物网络以均匀分散在其中的 CNC 为中心, 产生锚定效应, 进而使网络结构更稳定。

2.3 力学性能分析

2.3.1 拉伸性能

图 5a 为 PVA/PDMC 水凝胶的应力-应变曲线。

从图 5a 可以看出, 1/1.0-PVA/PDMC 的抗张强度和断裂伸长率分别为 0.27 MPa 和 239%, 力学性能较差。这可能是因为, 加入较少的 DMC 导致聚合, 交联后的 PDMC 无法形成致密网络, 也有可能是部分 DMC 通过氢键作用吸附在 PVA 链上而无法参与聚合反应。随着 PDMC 组分占比的逐渐增加, 构成的第二重网络致密程度逐渐增大, 水凝胶的力学性能也在不断提升, 这也与 SEM 测试结果一致。1/2.0-PVA/PDMC 的抗张强度到达最大, 为 1.24 MPa, 对应的断裂伸长率为 424%。这是因为,

在双网络结构中, PVA 作为柔性网络赋予了水凝胶更好的柔韧性和延展性, 而 PDMC 分子链刚性更强, 其比例逐渐增加时, 水凝胶的抗张强度有所提升。1/2.5-PVA/PDMC 的抗张强度略微降至 1.08 MPa, 这可能与双网络结构相容性减小有关。结果表明, 调节双网络水凝胶中 PDMC 组分的占比, 可直接影响材料的力学性能。

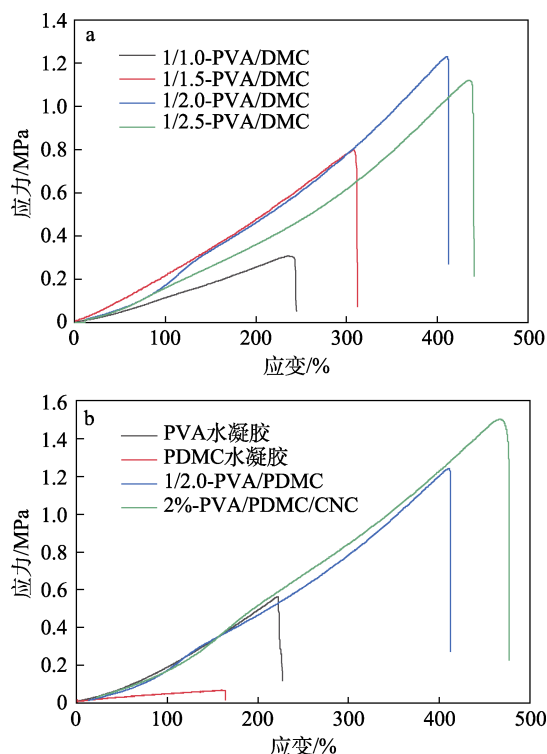


图 5 PVA/PDMC 水凝胶的应力-应变曲线 (a); 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的应力-应变曲线 (b)

Fig. 5 Stress-strain curves of PVA/PDMC hydrogels (a); Stress-strain curves of 2%-PVA/PDMC/CNC, 1/2.0-PVA/PDMC, PVA hydrogel and PDMC hydrogel (b)

图 5b 为 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的拉伸性能。

从图 5b 可以看出, PDMC 水凝胶强度较弱, 而 PVA 水凝胶经 3 次冻融循环形成较多的微结晶区作为物理交联点, 因此, 其抗张强度和伸展性优于 PDMC 水凝胶。1/2.0-PVA/PDMC 的力学性能较 PVA 水凝胶更优异, 2%-PVA/PDMC/CNC 的抗张强度 (1.46 MPa) 与断裂伸长率 (475%) 均明显提升, 这可能是由于一定含量的 CNC 会在三维网络结构的水凝胶中均匀分布, 同时其表面丰富的官能团与基体形成的大量、可逆物理交联点 (氢键、静电作用) 增强了其载荷能力, 并且能够在拉伸过程中优先断裂、耗散能量, 进而提高了伸长率^[26]。

图 6 为 2%-PVA/PDMC/CNC 的伸展性和韧性测试实物图。

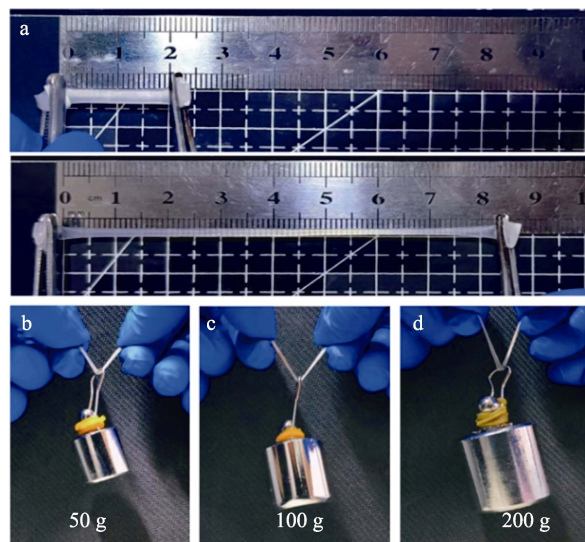


图 6 2%-PVA/PDMC/CNC 手动拉伸 (a) 及其分别提起 50 g (b)、100 g (c)、200 g (d) 砝码的照片

Fig. 6 Photos of manual stretching (a), lifting a 50 g (b), 100 g (c) and 200 g (d) weight of 2%-PVA/PDMC/CNC

从图 6 可以看出, 2%-PVA/PDMC/CNC 可以轻松拉伸至原始长度的 4 倍以上 (图 6a), 并且能够承受质量为 50 g (图 6b)、100 g (图 6c)、200 g (图 6d) 的砝码。

综上所述, CNC 因其独特的纳米结构和优异性能, 对凝胶力学性能有着显著提升。主要增强、增韧机制为: CNC 与凝胶中 PVA、PDMC 分子链形成了物理缠结、静电吸引或氢键作用, 从而提升了水凝胶网络整体的稳定性, 增强力学性能; 当材料内部出现裂缝时, 具有特殊一维结构的 CNC 通过锚定作用横跨裂缝, 阻止裂缝进一步扩展; 另一方面, CNC 能够诱导聚合物分子链之间发生局部塑性变形, 从而耗散能量, 提高凝胶的韧性。

2.3.2 流变性能分析

图 7 为 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的流变性能测试结果。

从图 7 可以看出, 所有水凝胶的储能模量 (G') 均高于损耗模量 (G''), 表明无论单组分的 PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶还是多组分的 1/2.0-PVA/PDMC、2%-PVA/PDMC/CNC, 其内部均发生交联反应, 形成了三维网络结构, 材料表现出较好的弹性, 从而可以受较大的剪切应变。但值得注意的时, 1/2.0-PVA/PDMC、PVA 水凝胶、PDMC 水凝胶的 G'' 随着角频率的增加均明显上升, 表明以上材料在高频剪切作用下交联点逐步断裂, 从而体现出一定的黏性; 相反, 2%-PVA/PDMC/CNC 即便在 100 rad/s 的剪切应力作用下, G'' 也未明显增加, 表明即使掺杂极小量的 CNC 也可对水凝胶三维网

络的稳定起到决定性作用。

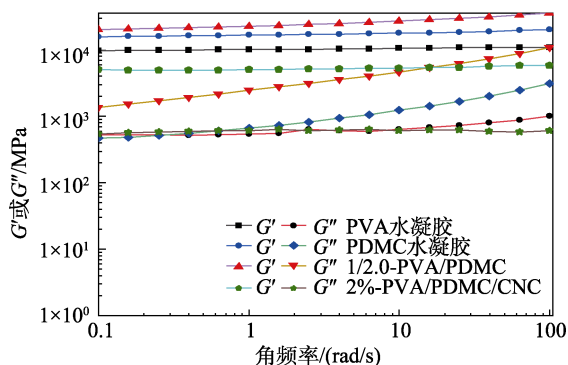


图7 2%-PVA/PDMC/CNC、1/2.0-PVA/PDMC、PVA水凝胶、PDMC水凝胶的储能模量和损耗模量

Fig. 7 Storage modulus and loss modulus of 2%-PVA/PDMC/CNC, 1/2.0-PVA/PDMC, PVA hydrogel and PDMC hydrogels

2.3.3 压缩性能分析

图8为2%-PVA/PDMC/CNC压缩50%的循环测试结果。

从图8可以看出,2%-PVA/PDMC/CNC在50次循环压缩下,压缩循环曲线具有较高的重合度,且在多轮测试后并未出现明显的迟滞效应,抗压强度保持率>95%,表明2%-PVA/PDMC/CNC在压缩循环过程中性能稳定,结构没有明显破坏或变化。

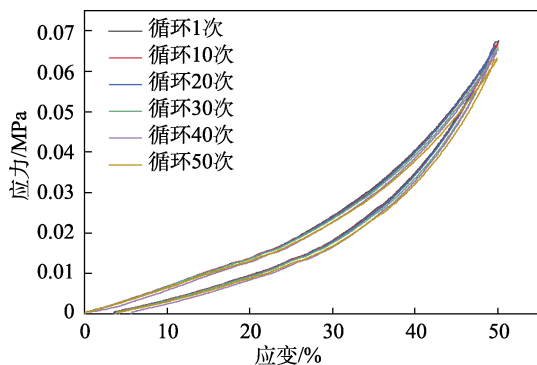


图8 2%-PVA/PDMC/CNC压缩50%的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of 2%-PVA/PDMC/CNC after compressive test under a constant strain of 50%

2.4 水凝胶的离子压电性能分析

2.4.1 水凝胶的离子压电机理

图9为PVA/PDMC/CNC离子水凝胶的离子压电机理示意图。

在外力作用下,由于内部阴阳离子迁移速率不同,导致水凝胶产生离子压电效应。从图9可以看出,PVA、PDMC和CNC构成的双网络离子水凝胶,在静止时,凝胶内部的阴阳离子处于均匀分布的状态;当对凝胶施加压力时,凝胶受挤压发生形变,

CNC和PDMC的阴阳离子基团会与周围环境中的离子发生离子交换作用,导致其与离子之间的静电相互作用发生改变。一些原本束缚的离子释放出来,使凝胶内部的可移动离子浓度增加。同时,凝胶上表面受到挤压,内部空间减小,阴阳离子会趋向未变形区域。水凝胶内部的CNC、PVA结晶不含水,它们之间的无定形高分子链会构建起一些离子通道,促使离子进行快速迁移。CNC分散液为磺酸化处理所得,残留的硫酸使水凝胶内部呈酸性,在此环境下,CNC上的磺酸基呈现 $-\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons -\text{SO}_3^- + \text{H}^+$ 的电离平衡;而PDMC上的季铵根则完全电离为 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 和 Cl^- ,因此,在未添加其他离子的情况下,水凝胶中离子压电效应的载流子包括 H^+ (以 H_3O^+ 形式存在)、 Cl^- 及少量 SO_4^{2-} ,其半径分别为0.252^[27]、0.324^[28]和0.379^[29] nm。阳离子由于水合半径较小,更快地迁移速率分布在凝胶下表面,在水凝胶的上下表面形成了阴阳离子的浓度差,从而产生电势差。当施加在水凝胶上的应力移除时,底部和顶部上的阴阳离子重新分布,浓度差产生的电场随之消失。在这一过程中,电场可驱动电子沿外电路发生流动,从而产生电能,通过电极材料和导线连接,能够检测到这一瞬间的输出电压。

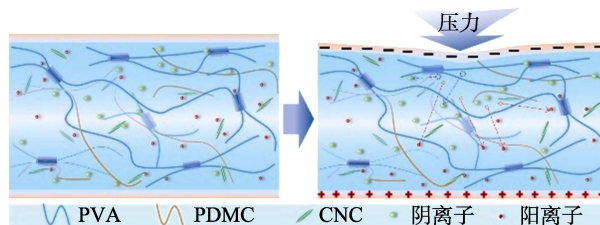


图9 PVA/PDMC/CNC离子水凝胶的离子压电机理示意图
Fig. 9 Schematic diagram of piezoelectric mechanism of PVA/PDMC/CNC ionic hydrogel

2.4.2 CNC含量对输出性能的影响

图10为不同CNC含量的PVA/PDMC/CNC离子水凝胶的输出电压。

从图10可以看出,测试时线性马达的压力固定为20 N,并施加频率为0.5 Hz的外力刺激水凝胶诱发离子压电效应。1%-PVA/PDMC/CNC的输出电压约为5 mV,2%-PVA/PDMC/CNC的输出电压达17 mV左右。3%-PVA/PDMC/CNC、4%-PVA/PDMC/CNC的输出信号显著下降。这是因为,当CNC含量较低时,其在材料中分散均匀,能够与PVA/PDMC网络协同作用构建离子传输通道,增加材料内的离子传导路径并诱导阴阳离子的梯度化分布,从而使压电输出增强。但当CNC含量继续增加,其在材料内部会产生团聚现象,破坏了材料原有的均匀性和有序结构,导致离子传导受阻,从而降低了压电输

出强度。

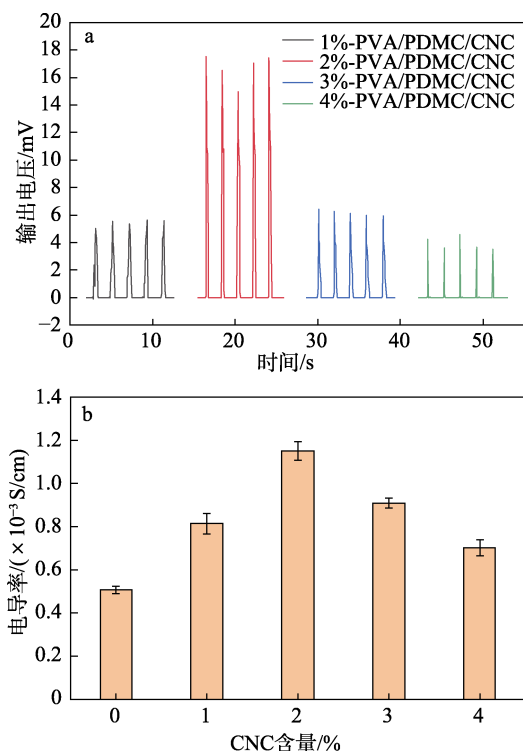


图 10 不同 CNC 含量的 PVA/PDMC/CNC 离子水凝胶输出电压 (a) 及电导率 (b)

Fig. 10 Output voltage (a) and conductivity (b) of PVA/PDMC/CNC ionic hydrogels with different CNC content

从图 10b 可以看出, 当 CNC 含量为 2% 时, 2%-PVA/PDMC/CNC 的离子电导率达 1.17×10^{-3} S/cm, 较 PVA/PDMC (5.0×10^{-4} S/cm) 提升 134%; 而 4%-PVA/PDMC/CNC 的离子电导率降至 7.00×10^{-4} S/cm, 与不同 CNC 含量的输出性能现象一致。因此, 选择 2%-PVA/PDMC/CNC 进一步优化输出性能。

2.4.3 压力对输出性能的影响

图 11a 为不同压力 (20~70 N) 作用下, 传感器的输出电压及灵敏度 (S)。

从图 11a 可以看出, 传感器产生的输出电压随着压力的增加而增加, 这一性质与传统压电及摩擦纳米发电机的输出特性相类似。

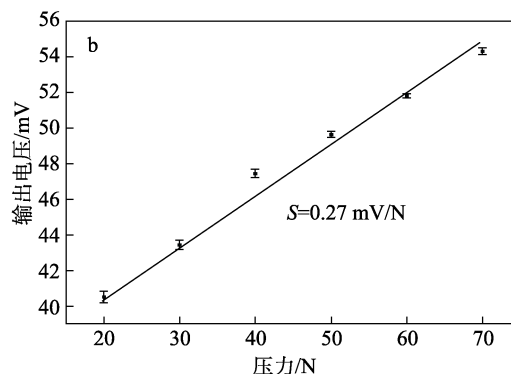
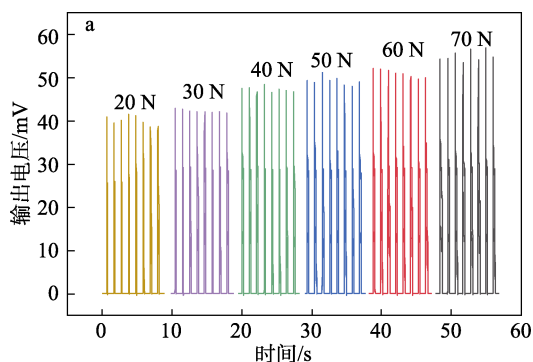


图 11 不同压力作用下, 传感器的输出电压 (a) 及灵敏度 (b)

Fig. 11 Output voltage (a) and sensitivity (b) of sensor at different pressures

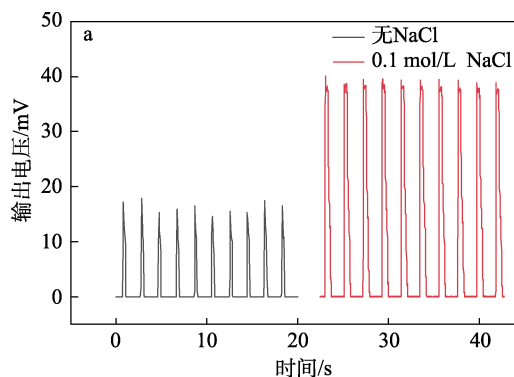
对于 2%-PVA/PDMC/CNC, 其内部的阴阳离子浓度梯度对上下表面的电势差起决定性作用, 并最终影响输出电压。在压力较小的情况下, 该水凝胶的形变量较小, 由此引发的离子迁移量较少; 而随着压力的逐渐递增, 水凝胶的形变愈发剧烈, 导致内部产生大量离子迁移并产生显著的阴阳离子浓度梯度, 因而在该水凝胶的上下表面形成了较大的电势差, 增强了输出性能。

从图 11b 可以看出, 计算得到传感器灵敏度为 0.27 mV/N。

2.4.4 离子浓度对输出性能的影响

图 12 为传感器在有 (浓度 0.1 mol/L)、无 NaCl 溶液中浸泡后的输出电压及其在不同频率下的输出电压 (0.1 mol/L NaCl 体系中)。

从图 12a 可以看出, 传感器的离子压电效应在 NaCl 溶液中浸泡后得到显著增强, 输出电压由浸泡前的 17 mV 左右跃升至 40 mV。这是因为, 一方面, NaCl 在凝胶中会电离出 Na^+ 和 Cl^- , 为凝胶体系提供了更多的离子作为载流子; 另一方面, 水合效应的差别使 Na^+ 和 Cl^- 更易在水凝胶内部形成阴阳离子浓度梯度差, 当受到外力作用时, 离子的迁移变得更加容易, 从而有助于更快速、高效地产生压电电荷, 进而提升输出压电。



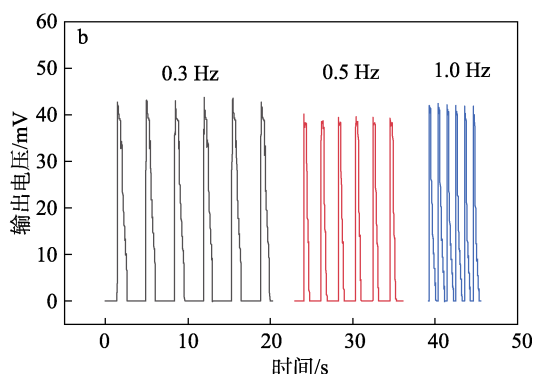


图 12 2%-PVA/PDMC/CNC 在有 (浓度 0.1 mol/L)、无 NaCl 溶液中浸泡后的输出电压 (a) 及其在不同频率下的输出电压 (b)

Fig. 12 Output voltage (a) of 2%-PVA/PDMC/CNC after soaking in (0.1 mol/L) NaCl solution without NaCl (a) and its output voltage (b) at different frequencies

从图 12b 可以看出, 在 0.3~1.0 Hz 之间, 2%-PVA/PDMC/CNC 的输出电压未产生明显变化。结果表明, 外力引起的形变是诱发水凝胶中离子迁移的关键因素, 压力大小直接影响水凝胶的输出性能, 而外力刺激的频率与水凝胶内部的离子迁移量及最终的输出相关性并不明确。

2.5 水凝胶的传感应用分析

2.5.1 水凝胶对持续压力的影响

在许多应用场景中, 被测量的物理量可能会快速变化, 如高频振动、脉冲信号等。具有快速响应的传感器能够及时跟踪这些变化, 准确地捕捉到信号的峰值、谷值以及变化的细节, 从而提供精确的测量数据。基于传统的压电、摩擦电纳米发电机对外力刺激非常敏感, 可形成高达数十乃至上百伏的瞬时电压, 但此类传感器无法对持续的压力进行监测^[30-31]。图 13 为传感器在持续压力下的输出电压, 以及相关的响应和恢复时间。

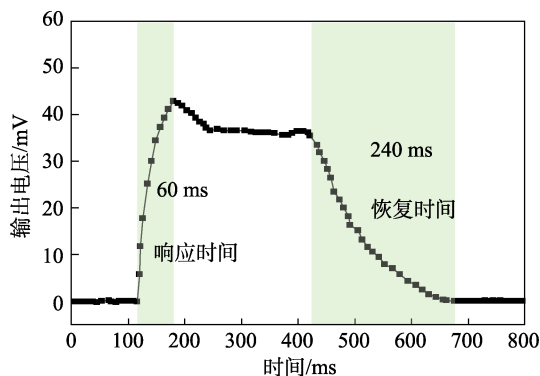


图 13 传感器在持续压力下的输出及响应、恢复时间

Fig. 13 Output performance of sensor at constant pressure and corresponding response and recovery time

从图 13 可以看出, 对单个脉冲信号进行放大处理, 当传感器处于静止状态时, 传感器输出为 0,

此时给予一个外力刺激, 传感器能够迅速输出 50 V 的电压信号, 响应时间仅需 60 ms; 在压力持续施加过程中, 输出电压略有下降并稳定在 42 mV 左右; 当停止外力刺激时, 传感器在 240 ms 后即可恢复至 0 输出。这是因为, 在离子压电水凝胶中, 离子的迁移形成的阴阳离子浓度梯度是影响输出的重要因素。当外力作用时, 离子的迁移会对压电输出产生较大贡献, 使输出迅速上升; 随着离子的迁移, 水凝胶内部会形成新的平衡状态, 即阴阳离子在上下表面之间以不同的含量梯度分布, 此时离子的迁移速率趋于稳定, 上下表面形成的电势差可持续稳定的对外输出电压, 因此, 在持续外力作用下, 离子压电输出就会保持在一个稳定的值; 撤去外力后, 水凝胶内部的电荷平衡被再次打破, 阴阳离子重新均匀分布, 直至恢复到原始状态, 此时上下表面不存在电势差、对外输出归零。

2.5.2 传感器的稳定性分析

图 14 为柔性传感器在循环压力下的输出稳定性。

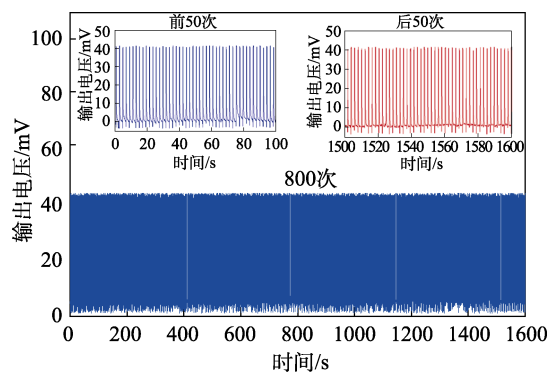


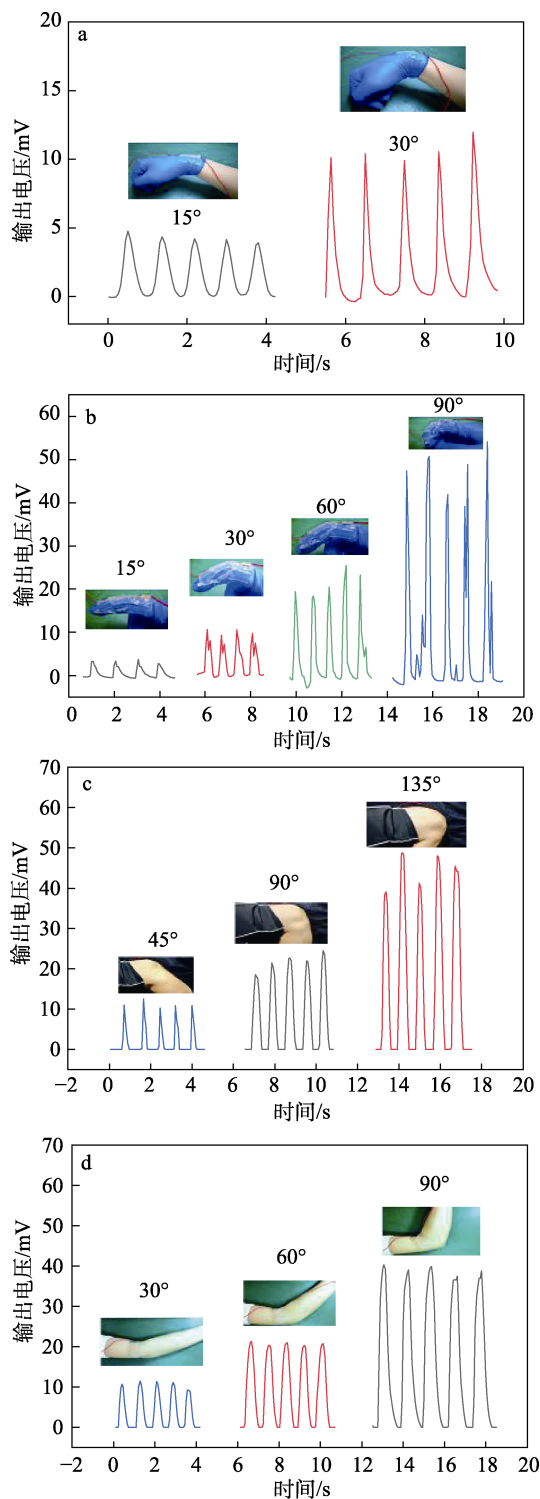
图 14 传感器的 800 次循环测试

Fig. 14 800-cyclic test of sensor

从图 14 可以看出, 在线性马达的持续压力刺激下, 传感器在 800 次循环测试中保持了稳定输出。比较最后 50 次循环的输出信号与最初的 50 次循环信号, 发现输出信号的基线平稳保持在 0 mV, 且输出信号峰值始终保持在 40 mV 左右。需要指出的是, 由于封装材料本身的力学性能差异较大, 若封装材料的力学性能与水凝胶不匹配, 可能导致水凝胶与电极、封装层之间出现分离、脱黏等问题, 降低封装效果, 进而影响水凝胶在实际应用中的循环稳定性与寿命。而使用厚度小、柔性好的封装材料有助于改善其与凝胶力学性能匹配, 以此保障传感器在长时间工作情况下的稳定输出, 保持压电输出的幅值与特性始终维持在可接受误差范围内。

2.5.3 传感器对人体运动检测

图 15 为传感器在人体运动监测方面的应用。



a—手腕弯曲；b—手指弯曲；c—膝部弯曲；d—肘部弯曲

图 15 传感器的传感性能

Fig. 15 Sensing performance of sensor

从图 15 可以看出，在腕部轻微弯曲的情况下，传感器的形变量较小，在 15° 和 30° 弯曲时对应的输出电压分别为 5 和 10 mV（图 15a）；将传感器佩戴在指关节，随着手指弯曲程度的增加，传感器的形变量剧增，相对应的输出电压也随着弯曲角度的增大而不断上升，至 90° 的输出电压约 50 mV（图 15b）；

将传感器佩戴至膝关节和肘部时（图 15c、d），输出电压同样呈现出随弯曲角度变大而上升的正比例关系。表明制备的传感器可以用于运动频次和强度的监测。

3 结论

采用易操作的共混、冻融循环等方法制备了 2%-PVA/PDMC/CNC。通过调节 CNC 含量优化了水凝胶中的离子迁移路径，并通过简单的溶液浸泡向水凝胶中引入 Na^+ 、 Cl^- 增强载流子含量，显著提升了水凝胶的离子压电输出。

（1）经冻融循环的 PVA 结晶区与 CNC 共同构建刚性区域，对无定形的 PVA、PDMC 形成压迫进而构筑了阴阳离子的迁移通道。2% 的 CNC 含量可形成迁移效率最高的离子迁移通道，对应的输出电压为 17 mV。

（2）引入 NaCl 提升载流子含量可进一步提升 2%-PVA/PDMC/CNC 的离子压电效应，优化后的输出电压为 40 mV。

（3）2%-PVA/PDMC/CNC 离子压电型柔性传感器具有快速响应、稳定输出的能力，能够在 60 ms 内响应外力刺激，并且在 800 次循环测试中保持稳定输出，可用于人体运动监测。

本文可以为自供电柔性可穿戴传感器的设计思路与研究方向提供参考，未来需进一步优化传感器性能，拓展其实际应用场景。

参考文献：

- [1] QU J T, CUI G M, LI Z K, *et al.* Advanced flexible sensing technologies for soft robots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2401311.
- [2] PENG Y X, LI S R, XIA Z H, *et al.* Recent advances in flexible bending sensors and their applications[J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2024, 15(4): 697-729.
- [3] SHEN Z R, LIU F M, HUANG S, *et al.* Progress of flexible strain sensors for physiological signal monitoring[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 211: 114298.
- [4] HOU X Y, GUO C F. Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(17): 178102.
- [5] GUO R Y (郭茹月), BAO Y (鲍艳). Research progress on wearable piezoresistive strain sensors based on two-dimensional conductive materials/flexible polymer composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 649-661, 859.
- [6] ZHANG G R (张国睿), NIU W B (牛文斌), WANG Y P (王云朋), *et al.* Photoelectric double response sensor based on dodecyl glyceride itaconate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1594-1600, 1644.
- [7] DU L, LI Y L, QIU R Z, *et al.* Recent advances in piezoelectric and triboelectric self-powered sensors for human-machine interface applications[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2024, 34(9): 093001.

（下转第 1145 页）

- in vitro* protein digestibility of black and yellow quinoa (*Chenopodium petiolare*) protein isolates[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2019, 17(1): 864-872.
- [34] JIANG Y L, ZHU Y F, ZHENG Y R, *et al.* Effects of salting-in/out-assisted extractions on structural, physicochemical and functional properties of *Tenebrio molitor* larvae protein isolates[J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 128158.
- [35] TRAYNHAM T L, MYERS D J, CARRIQUIRY A L, *et al.* Evaluation of water-holding capacity for wheat-soy flour blends[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2007, 84(2): 151-155.
- [36] MA K K, GREIS M, LU J, *et al.* Functional performance of plant proteins[J]. *Foods*, 2022, 11(4): 594.
- [37] JEONG M S, CHO S J. Effect of pH-shifting on the water holding capacity and gelation properties of mung bean protein isolate[J]. *Food Research International*, 2024, 177: 113912.
- [38] ALETOR O, OSHODI A A, IPINMOROTI K. Chemical composition of common leafy vegetables and functional properties of their leaf protein concentrates[J]. *Food Chemistry*, 2002, 78(1): 63-68.
- [39] TANG C H, TEN Z, WANG X S, *et al.* Physicochemical and functional properties of hemp (*Cannabis sativa* L.) protein isolate[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(23): 8945-8950.
- [40] KIM W, YIU C C Y, WANG Y, *et al.* Toward diverse plant proteins for food innovation[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(38): 2408150.
- [41] SHAFIEI M, KAZEMZADEH Y, SHIRAZY G M, *et al.* Evaluating the role of salts on emulsion properties during water-based enhanced oil recovery: Ion type, concentration, and water content[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 364: 120028.
- [42] SHAMS S M, KAZEMZADEH Y, RIAZI M, *et al.* Effect of pressure on the optimal salinity point of the aqueous phase in emulsion formation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362: 119783.
- [43] NARSIMHAN G, XIANG N. Role of proteins on formation, drainage, and stability of liquid food foams[J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2018, 9(1): 45-63.
- [44] TAN M, NAWAZ M A, BUCKOW R. Functional and food application of plant proteins-A review[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(5): 2428-2456.

(上接第 1056 页)

- [8] LU B H, XIE L J, LEI H, *et al.* Research progress in self-powered pressure sensors for internet of healthcare[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(21): 2301480.
- [9] ZONG Y (宗延), ZHANG R (张润), WANG R Q (王瑞琦), *et al.* Research progress of natural polymer based piezoelectric composites [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2023, 41(5): 128-138.
- [10] CHENG T H, SHAO J J, WANG Z L. Triboelectric nanogenerators[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, 3(1): 39.
- [11] YIN J Y, JIA P X, REN Z Q, *et al.* Recent advances in self-powered sensors based on ionic hydrogels[J]. *Research*, 2025, 8: 0571.
- [12] CHEN K Q, HO D. Piezoionics: Mechanical-to-ionic transduction for sensing, biointerface, and energy harvesting[J]. *Aggregate*, 2024, 5(1): e425.
- [13] DOBASHI Y, YAO D, PETEL Y, *et al.* Piezoionic mechanoreceptors: Force-induced current generation in hydrogels[J]. *Science*, 2022, 376(6592): 502-507.
- [14] ZHAO Z, HU Y P, LIU K Y, *et al.* Recent development of self-powered tactile sensors based on ionic hydrogels[J]. *Gels*, 2023, 9(3): 257.
- [15] PAN X F, WANG Q H, BENETTI D, *et al.* Polyelectrolyte hydrogel: A versatile platform for mechanical-electric conversion and self-powered sensing[J]. *Nano Energy*, 2022, 103: 107718.
- [16] AN Y J, YOSHIDA H, JING Y X, *et al.* Ionic shape memory polymer gels as multifunctional sensors[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(36): 6791-6799.
- [17] LI F, CAI X Q, LIU G K, *et al.* Piezoionic SnSe nanosheets-double network hydrogel for self-powered strain sensing and energy harvesting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(32): 2300701.
- [18] WANG L S (汪力生), SONG T (宋涛), QIN Y (岑钰), *et al.* Effects of physical properties of nanocellulose crystals on dispersion of carbon nanotubes and properties of their composite membranes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(2): 332-344.
- [19] BANGAR S P, HARUSSANI M M, ILYAS R A, *et al.* Surface modifications of cellulose nanocrystals: Processes, properties, and applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 130: 107689.
- [20] YANG Y, CHEN Z, ZHANG J X, *et al.* Preparation and applications of the cellulose nanocrystal[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2019(5): 1-10.
- [21] ZHAO D W, ZHU Y, CHENG W K, *et al.* Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(28): 2000619.
- [22] MA W Z, ZHANG P, ZHAO B, *et al.* Swelling resistance and mechanical performance of physical crosslink-based poly(vinyl alcohol) hydrogel film with various molecular weight[J]. *Journal of Polymer Science*, 2019, 57(24): 1673-1683.
- [23] WANG J P, CHEN Y Z, GE X W, *et al.* Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(9): 1752-1757.
- [24] ABDOLLAHI Z, FROUNCHI M, DADBIN S. Synthesis, characterization and comparison of PAM, cationic PDMC and P(AM-co-DMC) based on solution polymerization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(3): 580-586.
- [25] RICCIARDI R, AURIEMMA F, de ROSA C, *et al.* X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels, obtained by freezing and thawing techniques[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(5): 1921-1927.
- [26] HUANG X M, AO X, YANG L H, *et al.* Preparation and properties of cellulose nanocrystal-based ion-conductive hydrogels[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(1): 527-533.
- [27] TRILOLO R, NARTEN A H. Diffraction pattern and structure of aqueous hydrochloric acid solutions at 20 °C[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, 63(8): 3624-3631.
- [28] ZHOU J, LU X H, WANG Y R, *et al.* Molecular dynamics study on ionic hydration[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194/195/196/197: 257-270.
- [29] NIGHTINGALE E. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 566-567.
- [30] ZONG Y, WANG R Q, XU S, *et al.* Flexible piezoelectric nanogenerator based on cellulose nanofibril/MXene composite aerogels for low-frequency energy harvesting[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(10): 9021-9031.
- [31] HE X, ZOU H Y, GENG Z S, *et al.* A hierarchically nanostructured cellulose fiber-based triboelectric nanogenerator for self-powered healthcare products[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45): 1805540.